UNTERSUCHUNGEN

über die

CROTONSÄURE UND ISOCROTONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE IN DER NATURWISSENSCHAFT

an der

UNIVERSITÄT STRASSBURG,

vorgelegt von

RUDOLF ALBERTI

aus Goslar.

HILDESHEIM.

Druck von August Lax.

1876.

Vorliegende Untersuchung wurde im Laboratorium des Herrn Professor **Dr. Rudolf Fittig** ausgeführt. Ich fühle mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, welchen er mir hierbei zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank zu sagen.

Die in der Chemie feststehende Thatsache, dass der Kohlenstoff in allen seinen Verbindungen als ein vierwerthiges Element auftritt, giebt zu einer Frage Veranlassung, deren Lösung für die Chemie, speciell für die organische Chemie von der grössten Wichtigkeit ist. Schon früh erkannte man in der Verbindung von einem Atome des vierwerthigen Kohlenstoffs mit einem Atome des zweiwerthigen Sauerstoffs, in dem Kohlenoxyd einen Körper, bei welchem nicht die vier Affinitäten, welche der Kohlenstoff anderen Elementen bei seiner Verbindung mit denselben darbietet, ausgeglichen, nicht gesättigt sind. Als eine ungesättigte Verbindung bezeichnete man deshalb das Kohlenoxyd oder man nahm zu jener wenig verständlichen, unklaren Erklärung seine Zuflucht — in dem Kohlenoxyd sättigen zwei Valenzen des Kohlenstoffs sich gegenseitig.

Wie wenig stichhaltig letztere Erklärung ist und wie aus solcher Erklärung der Sturz der Theorie über die Werthigkeit der Elemente unmittelbar folgen würde, soll hier nicht weiter ausgeführt werden. Somit hätten wir es demnach in dem Kohlenoxyd mit einem Körper zu thun, in welchem zwei Valenzen frei sind oder mit einer Verbindung, welche Neigung zeigen muss, zwei einwerthige oder ein zweiwerthiges Element mit Leichtigkeit aufzunehmen, um dadurch in eine gesättigte Verbindung überzugehen. Im vollsten Masse zeigt uns nun das Kohlenoxyd diese Eigenschaften, es nimmt z. B. mit grösster Leichtigkeit 2 Atome Chlor, Brom auf.

Weitere so einfach constituirte Verbindungen des Kohlenstoffs, bei welchen wir gezwungen sind, freie Valenzen anzunehmen, kennen wir nicht. Unmöglich war es bis jetzt, die einfachen Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, das freie Methylen CH^2, das freie Aethyliden CH^3-CH darzustellen. Wohl aber bietet uns die organische

Chemie in dem Aethylen, Acetylen und in den sich hiervon ableitenden Verbindungen wiederum Körper dar, in welchem nicht alle Affinitäten des Kohlenstoffs durch die anderer Elemente ausgeglichen sind. Wenn man nun aus der feststehenden Thatsache, dass nur eine gerade Anzahl von freien Valenzen in solchen Verbindungen vorhanden sind, den Schluss gezogen hat, dass hier stets eine Verknüpfung der Kohlenstoff-Atome unter sich mit mehr als einer Affinität stattfindet, so ist diese Folgerung nach einer gewissen Richtung wohl gerechtfertigt, zugleich aber ohne Berücksichtigung der anderen Umstände mit einer Raschheit geurtheilt, mit welcher in der Chemie kein Gesetz, auf welches weiter gebaut wird, festgestellt werden darf. Wir haben einen positiven Beweis, das Kohlenoxyd, und mehrere negative Beweise für die Existenz der Verbindungen mit freien Valenzen und können demnach in keiner Weise mit Bestimmtheit sagen, dass ausser dem Kohlenoxyd keine Verbindungen mit ungesättigten Valenzen in der organischen Chemie vorkommen, dass alle diese Verbindungen nur scheinbar ungesättigt sind und in denselben immer die Kohlenstoff-Atome mit mehr als einer Valenz verkettet sind.

Wie würde es denn aber möglich sein, diese Frage des Vorhandenseins von organischen Verbindungen mit freien Valenzen zu entscheiden? Nur indirect können wir einen Beweis für die Existenz solcher Körper führen, indem wir genau die Bedingungen studiren, unter welchen sich solche Verbindungen mit einwerthigen Elementen oder mit in ähnlicher Weise wirkenden Atom-Complexen von zwei einwerthigen Elementen, z. B. mit Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, vereinigen. Durch einzelne Versuche würde nun solcher Beweis nicht geführt werden können, es gehört hierzu eine ganze Reihe von Arbeiten, auf deren Resultate fussend man dann erst mit Sicherheit entscheiden kann. Ganz besonders geeignet sind nun zu solchen Versuchen die Säuren der Reihen $C^nH^{2n-2}O^2$, $C^nH^{2n-4}\overset{|}{O}^2$, $C^nH^{2n-4}\overset{|}{O}^4$. Gelingt es, bei den verschiedenen Isomeren dieser Reihen in scharfer Weise Eigenschaften nachzuweisen, welche sich nur dadurch erklären lassen, dass man

bei einzelnen Gliedern derselben freie Valenzen annimmt, ja, gelingt es bei solchen Verbindungen ausser den Isomeren, welche bei der Annahme von doppelter Bindung der Kohlenstoff-Atome möglich sind, noch eine isomere Säure aufzufinden, welche nur durch die Annahme von freien Valenzen erklärt werden kann und die dann auch die Eigenschaften einer solchen ungesättigten Verbindung im vollsten Masse besitzt, so ist die Frage erledigt. In wie weit bis jetzt solche Untersuchungen mit Erfolg ausgeführt sind, sei am Schlusse dieser Arbeit, welche es sich zur Aufgabe gemacht hat, ein Glied in die grosse Kette der nothwendigen Untersuchungen einzufügen, gesagt.

Als zweites Glied in der Reihe der Säuren von der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-2}O^2$ kennen wir die Säure $C^4H^6O^2$. Eine Säure von solcher Zusammensetzung wurde im Jahre 1858 von Schlippe[1]) aus dem Crotonöl, welches durch Auspressen des Samens von Croton Tiglium erhalten wird, dargestellt. Er beschreibt dieselbe als ein bei -7^0 nicht erstarrendes, bei 108^0 siedendes Oel und gab dieser Säure nach ihrem Vorkommen den Namen „Crotonsäure.“ Nachdem Will und Körner[2]) 1863 das Cyanallyl aus dem myronsauren Silber, welches sie bei ihrer Arbeit über die Bildung des Senföls aus dem schwarzen Senf erhielten, dargestellt hatten, gelang es denselben, hieraus eine Säure von derselben Zusammensetzung zu bilden. Dieselbe zeigte sich aber in ihren Eigenschaften in jeder Weise verschieden von der von Schlippe dargestellten Säure, sie krystallisirte in feinen, wolligen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 72^0 lag. Auf diese Säure nun wurde auch der Name Crotonsäure übertragen und wurde derselbe auch später, nachdem die Nichtexistenz der von Schlippe dargestellten Säure in dem Crotonöl nachgewiesen war, für diese Säure beibehalten, so dass man so die Merkwürdigkeit hat, dass die jetzt allgemein unter dem Namen Crotonsäure bekannte Verbindung nicht in dem Crotonöl vorkommt und doch nach diesem Oel ihren Namen erhielt. Wichtig war es nun zunächst, eine Frage zu entscheiden, welche durch eine Arbeit von

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 105, 1.
[2]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 125, 272.

Liecke[1]) aufgeworfen wurde. Derselbe hatte in gleicher Weise, wie Will und Körner auf das aus dem Senföl dargestellte Cyanallyl, auf das synthetisch dargestellte Cyanallyl Kalilauge einwirken lassen und hierbei nach seiner Angabe nur Ameisensäure und ein stickstoffhaltiges Oel erhalten. Claus,[2]) der diesen Versuch wiederholte, widerlegt die Angabe von Liecke vollständig, indem er aus dem synthetisch dargestellten Cyanallyl eine Crotonsäure von 72° Schmelzpunkt erhält, deren Identität er nach seinen Versuchen mit der von Will und Körner dargestellten Säure für sicher erwiesen hält. Dieselbe Crotonsäure wurde dann später von Wislicenus[3]) aus der β Oxybuttersäure sowie von Kekule[4]) aus dem Crotonaldehyd dargestellt. Das einfache Chlorsubstitutionsproduct, die Monochlorcrotonsäure, wurde von Geuther[5]) neben einer isomeren, weiter unten zu beschreibenden Säure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Acetylessigäther erhalten. Dieselbe gechlorte Säure erhielt Sarnow[6]) aus dem Crotonchloral. Er beschreibt dieselbe als eine der von Geuther dargestellten Verbindung in jeder Weise ähnliche Säure, bezweifelt aber deren Identität aus Gründen, auf welche in dieser Arbeit später eingegangen wird.

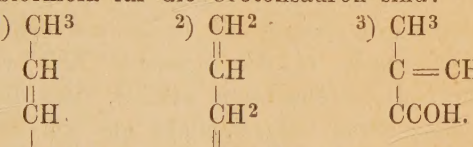
Wie oben schon bemerkt, erhielt Geuther in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Acetylessigäther eine Isomere der Monochlorcrotonsäure. Er bezeichnete dieselbe mit dem Namen „Monochlorquartenylsäure“ und stellte aus derselben durch Einwirkung von Natriumamalgam die „Quartenylsäure“ dar. Er beschreibt dieselbe als ein bei -15^0 nicht erstarrendes bei 171,9° corr. siedendes Oel von specifischem Gewicht, 1,018. Diese Säure sei in vorliegender Arbeit unter dem jetzt gebräuchlichen Namen „Isocrotonsäure“ aufgeführt. Im Jahre 1865 stellten Frankland und Duppa[7]) eine

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 112, 316.
[2]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 131, 58.
[3]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 149, 205.
[4]) Berl Ber. III, 604.
[5]) Journal f. pract. Chem. 1871, 431.
[6]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 164, 93.
[7]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 136, 12.

der Crotonsäure isomere Verbindung, die von ihnen als „Methacrylsäure“ bezeichnet wurde, dar. Auf die Darstellung und Eigenschaften dieser Säure sei hier keine Rücksicht genommen, da dieselbe für diese Arbeit nicht in Betracht kommt, sondern dieselbe nur wegen der Vollständigkeit der folgenden Betrachtungen über die Constitution der drei isomeren Crotonsäuren erwähnt.

Sieht man nun ab von der von Stacewitz aus dem Chloraceten erhaltenen vierten Crotonsäure, die nur kurze Zeit als Phantom existirt hat und deren Nichtexistenz von Kekulé [1]) sehr deutlich erwiesen wurde, so sind uns alle drei theoretisch möglichen Crotonsäuren bekannt und würde sodann noch ein Blick auf die Constitution dieser Säuren zu werfen sein.

Die drei nach der heutigen Auffassungsweise möglichen Constitutionsformeln für die Crotonsäuren sind:



Als eins der besten Mittel, einen Schluss auf die Constitution der Säuren der Acrylsäurereife zu ziehen, haben wir die Spaltung derselben beim Schmelzen mit Kalihydrat. Dasselbe wirkt in der Weise zersetzend auf diese Säuren ein, dass die doppelte Bindung aufgehoben wird, das eine Kohlenstoff-Atom durch Sauerstoff-Aufnahme in die Säuregruppe COOH übergeht, an das andere Kohlenstoff-Atom aber sich Wasserstoff anlagert. Bei der Methacrylsäure zeigte sich durch die Untersuchungen von Frankland und Duppa, [2]) dass sich Propionsäure und Ameisensäure bildet, woraus für diese Säure die Constitution 3 folgt. Nicht so rasch wurde durch diese Reaction die Constitution der festen Crotonsäure ermittelt. Claus, [3]) der diesen Versuch zuerst anstellte, fand, dass sich beim Schmelzen der Crotonsäure mit Kalihydrat Propionsäure und Kohlensäure bildete

[1]) Berl. Ber. III, 604.
[2]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 136, 12.
[3]) Berl. Ber. III, 180.

und ertheilte derselben hiernach die Formel 2. Lwow[1]) unterstützte diese Ansicht noch, indem er aus der Bildungsweise der Crotonsäure aus dem Cyanallyt und dem Crotonchloral Schlüsse auf die Constitution derselben zog. In scharfer Weise aber widerlegte Kekulé[2]) diese Ansicht, indem er bewies, dass beim Schmelzen von Crotonsäure mit Kalihydrat nur Essigsäure entsteht. Er hatte so seine schon früher ausgesprochene Ansicht, dass der Crotonsäure die Formel 1 zukomme, bewiesen und zeigte in derselben Arbeit noch mit grösster Sicherheit, dass die Crotonsäure aus dem aus Senföl dargestellten Cyannallyl, aus dem synthetisch dargestellten Cyanallyl, aus der β Oxibuttersäure, aus dem Crotonaldehyd ein und dieselbe Säure ist. So blieb denn für die Isocrotensäure nur die Formel 2. Dieser Annahme aber nun widersprach das Resultat des von Geuther[3]) angestellten Versuches, das Schmelzen mit Kalihydrat, wobei er auch bei dieser Säure nur Essigsäure erhielt. Dieser Widerspruch wurde in der neuesten Zeit von Hemilian[4]) durch die Beobachtung erklärt, dass die Isocrotonsäure bei einer ihren Schmelzpunkt nur um wenige Grade übersteigenden Temperatur in Crotonsäure übergeht. Auf diesen Uebergang der Isocrotonsäure in die krystallisirte Crotonsäure wird in dieser Arbeit weiter eingegangen werden.

Unter der Leitung des Herrn Professor Fittig wurden bereits mehrere Arbeiten ausgeführt, welche dazu dienen sollen, Material für die Entscheidung der am Eingange näher erörterten Frage zu liefern und veranlasste mich derselbe, die Crotonsäure und Isocrotonsäure zum Gegenstand einer genauen, in ähnlicher Weise ausgeführten Untersuchung zu wählen.

Wie oben schon bemerkt, stellte Geuther die Chlorcrotonsäure aus dem Acetyl-Essigäther durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid dar, welche gleichzeitige Entstehung beider Säuren mich veranlasste, diesen Weg zur Darstellung der Säuren einzuschlagen, um so mehr, da ich

[1]) Berl. Ber. III, 96.
[2]) Berl. Ber. III, 604.
[3]) Journal f. pract. Chem. 1871, 431.
[4]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 174, 322.

durch diese Darstellungsweise in Stand gesetzt wurde, die Sarnow'sche Angabe, dass die von ihm aus Crotonchloral dargestellte Säure mit der von Geuther nicht identisch sei, zu prüfen. Um mir die nöthige Menge Acetyl-Essigäther zu verschaffen, verfuhr ich in folgender Weise. Der von mir in gewöhnlicher Weise aus Alcohol, Schwefelsäure und essigsaurem Natrium dargestellte Essigäther wurde nach zweimaliger Destillation über Chlorcalcium in einem geräumigen Kolben mit Natrium zusammengebracht, wobei mir als bestes Verhältniss des Natriums zum Essigäther 8—9 % erschien. Der Kolben wurde gut gekühlt und durch denselben ein regelmässiger Strom von Wasserstoff geleitet. Das Natrium löste sich ohne bedeutende Wasserstoff-Entwickelung fast vollständig in dem Essigäther auf. Um die Reaction zu beendigen, wurde mit einem Kühler verbunden, erwärmt und allmälig der überschüssige Essigäther abdestillirt. Das Destillat wurde von Neuem mit der entsprechenden Menge Natrium zusammengebracht und in derselben Weise weiter behandelt, wobei sich jedoch zeigte, dass die späteren Ausbeuten an Acetyl-Essigäther im Verhältniss zum Natrium sehr gering wurden. Die auf diese Weise erhaltene gelblich gefärbte Masse wurde in wenig Wasser gelöst und mit der von Geuther angegebenen Menge Essigsäure zersetzt. Es schied sich der gebildete Acetyl-Essigäther als eine ölige Schicht auf der wässrigen Lösung ab. Um grössere Verluste von Acetyl-Essigäther zu vermeiden, wurde derselbe durch wiederholtes Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit Aether in die ätherische Lösung übergeführt und diese Lösung mit wenig Chlorcalcium entwässert. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die zurückbleibende Flüssigkeit der fractionnirten Destillation unterworfen. Nachdem der vorhandene Alcohol, sowie wenig Essigäther etc. überdestillirt war, ging nur wenig Flüssigkeit zwischen 120 ° und 180 ° über, während dann bis auf einen geringen Rückstand im Kolben eine gleichmässige Destillation zwischen 180 und 181 ° erfolgte. Sobald ein weiteres Steigen des Thermometers eintrat, wurde die Destillation abgeschlossen und zeigte sich beim Erkalten des Kolbens, dass die zurückgebliebene Flüssigkeit zu einer krystallisirten

Masse erstarrt war. Der zwischen 120° und 180° übergegangene Theil wurde einer kurzen fractionirten Destillation unterworfen und die noch bei 180° übergehenden Mengen mit dem Hauptdestillat vereinigt und so der Acetyl-Essigäther in reiner Form erhalten, da nach der Angabe von Geuther der Siedepunkt derselben bei 180,8° corr. liegt.

Die in den Kolben zurückgebliebene Masse war die von Geuther erhaltene Dehydracetsäure. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und aus Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt sie so in schwach gelblich gefärbten Krystallblättchen, deren Schmelzpunkt mit dem von Geuther angegebenen übereinstimmt. Es wurde von dieser Säure nur verhältnissmässig wenig, circa 3—4 Gr., erhalten und deshalb von einem weiteren Studium derselben, was ja auch nicht der Zweck dieser Arbeit war, abgesehen. Erwähnt sei hier nur der eine mit derselben angestellte Versuch. $2^1/_2$ Gramm Dehydracetsäure wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und, da eine Addition von 2 Molecülen Brom als möglich angesehen werden konnte, mit der entsprechenden Menge Brom langsam versetzt. Der Kolben, in welchem diese Operation ausgeführt wurde, befand sich während derselben in Wasser von 0°. Schon durch das Nichtverschwinden der Farbe des Broms konnte man erkennen, dass eine Addition nicht stattfand. Aus diesem Grunde nun blieb diese Lösung unter öfterem Umschütteln drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Das überschüssige Brom wurde nun mit dem Schwefelkohlenstoff abdestillirt, worauf nach dem Erkalten die zurückbleibende Masse krystallinisch erstarrte. Dieselbe wurde durch zweimalige Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff gereinigt und so gut ausgebildete Krystallschuppen von schwach gelblicher Farbe erhalten, von welchen eine Schmelzpunkts-Bestimmung denselben bei 133° ergab. Da sich hiernach also nicht die unveränderte Dehydracetsäure wieder zeigte und nun durch eine qualitative Prüfung das Vorhandensein von Brom constatirt wurde, so wurde eine Analyse der erhaltenen Krystalle vorgenommen.

0,2062 Gr. ergaben 0,1572 Bromsilber = 0,06689 Brom, entsprechend 32,44 % Brom.

Die Monobrom-Dehydracetsäure erfordert 32,39 % Brom und so war die Entstehung dieses Substitutions-Productes mit aller Schärfe nachgewiesen, woraus folgt, dass eine directe Addition des Broms nicht erfolgt.

Es sei nun kurz noch auf die theoretischen Erklärungen für die Bildungsweise des Acetyl-Essigäthers, welche bis jetzt gegeben sind, eingegangen. Geuther, der Entdecker dieser merkwürdigen Verbindung, sowie Frankland und Duppa stellten eine Formel für die Entstehung des Acetyl-Essigäthers auf, welche sich darauf gründete, dass für jedes angewandte Natrium-Atom die äquivalente Menge Wasserstoff in Freiheit gesetzt würde und dass sich ausser der Natrium-Verbindung des Acetyl-Essigäthers noch Natrium-Aethylat bildet, so Geuther [1]):

$$CH^2.CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HOC^2H^4 \end{matrix} \right. \qquad C^2H^4 \left\{ \begin{matrix} HO \\ NaO \end{matrix} \right. +$$

$$+ 2Na =$$

$$CH^2.CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HOC^2H^4 \end{matrix} \right. \qquad \begin{matrix} CH^2CO^2 \\ CH^2CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} HO \\ NaO \end{matrix} \right.$$

(in welcher Formel O = 8 gerechnet ist.)

Als Wanklyn [2]) aber nun dadurch, dass er vollständig reinen Essigäther mit Natrium in einem zugeschmolzenen Rohre zusammenbrachte und die Menge des gebildeten Wasserstoffs ermittelte, nachwies, dass bei dieser Reaction nur Spuren von Wasserstoff frei werden, musste obige Erklärungsweise fallen. Wanklyn selbst nun suchte eine Erklärung durch die Annahme eines sehr hypothetischen Natrium-Triacetyls zu geben, und es drängt sich beim Durchlesen seiner beiden hierüber kurz hintereinander veröffentlichten Arbeiten [3]) unwillkürlich das Gefühl auf, als ob dieselben dazu dienen sollten, dem Natrium eine höhere Werthigkeit, die Dreiwerthigkeit zu verschaffen.

Oppenheim [4]) und wie es scheint, auch Wislicenus, [5]) erklären nun in neuester Zeit die Reaction da-

[1]) Jenaische Zeitschrift f. Medicin u. Naturwissenschaften. II. 392.
[2]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 149, 43.
[3]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 149, 43 u. 150, 206.
[4]) Berl. Ber. 1876, 320.
[5]) Wislicenus, Lehrbuch der organ. Chemie, pag. 707.

durch, dass sie annehmen, es wirken zwei Molecüle Natrium auf drei Molecüle Essigäther in der Weise ein, dass ein Molecül Natrium-Acetyl-Essigäther und drei Molecüle Natriumäthylat entstehen.

Oppenheim schildert diese Reaction in drei Phasen verlaufend in folgenden Gleichungen:

1) $CH^3COOC^2H^5 + Na = \underset{\text{Natriumäthylat.}}{NaOC^2H^5} + CH^3C_1O.$

2) $CH^3C_1O + CH^3COOC^2H^5 + Na = \underset{\text{Natrium-Acetyl-Essigäther.}}{CH^3COCHNaCOOC^2H^5} + H^2.$

3) $H^2 + Na^2 + CH^3COOC^2H^5 = \underset{\text{Natrium-Aethylat}}{CH^3CH^2ONa} + \underset{\text{Natrium-Aethylat.}}{NaOC^2H^5}$

Wenngleich nun hiernach das Nichtfreiwerden von Wasserstoff vollständig erklärt zu sein scheint, so ist diese Erklärung doch wiederum mit einiger Vorsicht aufzunehmen, da die Verwandlung der Acetylgruppe CH^3CO in die Oxyäthylgruppe CH^3CH^2O durch nascirenden Wasserstoff durchaus nicht erwiesen, nur hypothetisch ist. Erst durch eingehendere Untersuchungen wird es möglich sein, diese bei der Bildungsweise des Acetyl-Essigäthers auftretende merkwürdige Reactions-Erscheinung zu erklären.

Zur Darstellung der Chlorcrotonsäure und Chlorisocrotonsäure wurde im Wesentlichen der Weg eingeschlagen, welchen uns Geuther [1]) angiebt. Da aber nun einige kleine als praktisch erscheinende Umänderungen an dieser Darstellungsweise vorgenommen wurden, so sei der Gang derselben hier nochmals erörtert.

900 Gramm Phosphorpentachlorid wurden allmälig in 300 Gr. Acetyl-Essigäther, welche sich in einem von aussen gut abgekühlten Kolben befanden, eingetragen und der Kolben immer sofort nach dem Eintragen mit einem Korke, in welchen ein Chlorcalciumrohr eingefügt war, verschlossen. Die Reaction, wobei die Masse eine dunkelbraune Farbe annahm, verlief in ruhiger Weise. Nachdem die so erhaltene Masse keine starke Entwickelung von Salzsäuredämpfen bei gewöhnlicher Temperatur mehr zeigte, wurde die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet.

[1]) Journal f. pract. Chemie, 3, 433.

Es wurde sodann der Kolben mit einem Kühler in Verbindung gebracht und bei 110° die Hauptmenge des gebildeten Phosphoroxychlorids abdestillirt. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde nun nach dem Erkalten in einen geräumigen Kolben, der das dreifache Volumen an Wasser enthielt, unter ständigem Umschütteln eingetragen und dann der Kolben mit einem Kühler in Verbindung gebracht. Bei der nun folgenden Destillation ging zunächst mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches nach Geuther ein Gemisch der Aether der beiden gechlorten Säuren ist. Wenn Geuther nun dieses Oel gesondert auffängt, und, sobald die Flüssigkeit milchig übergeht, eine neue Vorlage nimmt, so erscheint solches Verfahren in sofern nicht ganz praktisch, als hierdurch eine sofortige gute Trennung der später mit den Wasserdämpfen übergehenden Chlorisocrotonsäure von dem Aethergemische unmöglich ist. Praktisch erschien es demnach, hier eine Veränderung des Verfahrens vorzunehmen, die Vorlage nicht zu wechseln und die jetzt in grosser Menge mit den Wasserdämpfen übergehende Chlorisocrotonsäure mit dem Oel zusammen aufzufangen. In dem Destillate sowie in dem Kühlrohre erstarrte die Chlorisocrotonsäure sofort in schönen Nadeln, wobei jedoch eine Verstopfung des Rohres bei einer raschen Destillation nicht leicht möglich ist, da die Krystalle sich nicht fest an einander lagern. Die Destillation wurde unterbrochen, sobald die Flüssigkeit circa 10 Minuten vollständig klar übergangen war. In dem Destillationsgefässe blieb die Hauptmenge der Chlorcrotonsäure. Die weitere Behandlung dieses Rückstandes soll weiter unten beschrieben werden.

Zunächst wurde nun zur Trennung der Chlorisocrotonsäure von dem Aethergemische geschritten. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und nun einer neuen Destillation unterworfen. Es destillirte jetzt das Oel rein über. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis in circa 5 Minuten nicht die geringste Spur von Oeltröpfchen mit den Wasserdämpfen übergegangen war. Das Natriumsalz der Chlorisocrotonsäure, welches sich jetzt in reiner wässriger Lösung in dem Destillationsgefässe befand, wurde mit Schwefelsäure zersetzt und

die Chlorisocrotonsäure mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Um nun aber die Chlorcrotonsäure, welche anfänglich mit der Chlorisocrotonsäure in diese Flüssigkeit übergegangen war und jetzt theilweise zurückblieb, nicht zu verlieren, wurde der Rückstand nach dem Verdünnen mit etwas Wasser mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung in eine wässrige verwandelt und diese mit der nach unten erhaltenen Mutterlauge der Chlorcrotonsäure vereinigt.

Bevor nun weiter auf die Reindarstellung der gechlorten Säuren und auf die Zersetzung des Aethergemisches eingegangen wird, sei wiederum eine kurze theoretische Betrachtung über die Entstehung dieser Producte angestellt.

Wirkt Phosphorpentachlorid auf Acetyl-Essigäther ein, so erhält man neben Phosphoroxychlorid, Salzsäure, Chloräthyl die Chloride der Chlorcrotonsäure und Chlorisocrotonsäure, welche Reaction sich wohl nicht besser veranschaulichen lässt, als solches Hemilian[1]) in seiner Arbeit „über die Constitution der Crotonsäuren“ in folgenden Gleichungen ausdrückt:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2\text{-}COC^2H^5O \end{array} + 2PCl^5 = \underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COCl \end{array}}_{a} + C^2H^5Cl + 2POCl^3,$$

worin jedoch die Verbindung a sich sofort weiter zerlegt, indem sich einmal von dem ersten und zweiten Gliede, ein anderes Mal von den beiden mittleren Gliedern 1 Molecül Salzsäure abspaltet und so entstehen:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CCl \\ | \\ CH \\ | \\ COCl \end{array} \begin{array}{|c|} \hline Cl \\ \hline H \\ \hline \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COCl \end{array} + HCl$$

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 174, 322.

$$\begin{array}{l} CH^2\boxed{\begin{array}{l}H\\Cl\end{array}} \\ | \\ CCl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COCl \end{array} = \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COCl. \end{array} + HCl$$

Durch Eintragen dieser Producte in Wasser erhält man die entsprechenden Säuren in folgender Weise:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH \\ | \\ COCl \end{array} + HHO = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + HCl; \quad \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COCl \end{array} + HHO = \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH. \end{array} + HCl.$$

Chlorcrotonsäure. Chlorisocrotonsäure.

Die Bildung geringer Mengen der Aether der beiden Säuren zu erklären, ist ohne weiteres Interesse und ergiebt sich von selbst. Auf die Mengenverhältnisse der entstandenen Chlorcrotonsäure und Chlorisocrotonsäure sei unten zurückgekommen.

Reindarstellung der Chlorisocrotonsäure: Die mit den Wasserdämpfen übergegangene, noch nicht von Chlorcrotonsäure vollständig freie Chlorisocrotonsäure wurde einer fünfmaligen Destillation unterworfen, wobei jedes Mal zu den Destillaten eine neue Menge Wasser hinzuzusetzen ist, wie dieses ja nach Geuthers Angabe als richtig erscheint. Die Destillations-Rückstände wurden mit Aether ausgeschüttelt, in die wässrige Lösung übergeführt und mit der später erhaltenen Mutterlauge von Chlorcrotonsäure vereinigt. Um nun aber die geringste Verunreinigung mit Chlorcrotonsäure zu vermeiden, wurden die ausgeschiedenen Krystalle vor dem Rückflusskühler nochmals in Lösung gebracht und jetzt schied sich beim Erkalten die Chlorisocrotonsäure in farblosen, langen, nadelförmigen Krystallen aus. Die Mutterlauge, welche beim Sammeln dieser Krystalle erhalten war, wurde nach dem Verdünnen mit Wasser wiederum der Destillation unterworfen und mit der übergegangenen Chlorisocrotonsäure genau wie mit dem ersten Producte verfahren. Auf diese Weise wurde die Säure theilweise durch wiederholte Destillation, theilweise durch mehrmalige Krystallisation in vollständig reinem

Zustande erhalten. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 60,0 °, was mit dem von Geuther angegebenen 59,5 ° gut übereinstimmt.

Reindarstellung der Chlorcrotonsäure: Dieselbe wurde genau nach Geuthers Angabe ausgeführt und sei in kurzen Zügen beschrieben. Die in dem Destillationsgefässe zurückbleibende braune Flüssigkeit wurde nach dem Filtriren mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, von der grössten Menge der ausgeschiedenen anorganischen Salze, vom phosphorsauren Natrium und Chlornatrium durch Eindampfen und Trennung der Flüssigkeit von den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen befreit, wobei die Krystallmasse zu wiederholten Malen mit Wasser zu waschen ist. Die so erhaltene Lösung wurde nun vollständig zur Trockne verdampft und dann mit Alcohol ausgezogen. Man erhält in diese alcoholische Lösung nur das Natriumsalz der Chlorcrotonsäure, verwandelt solche Lösung durch wiederholtes Abdampfen in eine wässrige, zersetzt das Salz mit verdünnter Schwefelsäure und erhitzt nochmals kurze Zeit vor dem Kühler, bis das Destillat längere Zeit vollständig klar erscheint. Die so abdestillirte, anfänglich milchige Flüssigkeit wurde nicht mit der Lösung der Chlorisocrotonsäure, da hierdurch Verunreinigung derselben eintreten konnte, sondern mit dem Aethergemische der beiden Säuren vereinigt. Der vorhin erhaltene Destillations-Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt, diese ätherische Lösung in eine wässrige verwandelt und diese durch wiederholtes Kochen mit Knochenkohle, welche Operation aber, um Verlust zu vermeiden, am besten vor dem Rückflusskühlen ausgeführt wird, entfärbt. Die jetzt nur noch schwach gelblich gefärbte Lösung wurde mit den bei der Reindarstellung der Chlorisocrotonsäure gewonnenen Flüssigkeiten vereinigt und zur Krystallisation gebracht, indem die wässrige Lösung am Kühler eingedampft wurde, wobei jedoch das erhaltene Destillat aufzubewahren ist. Die Chlorcrotonsäure schied sich nach dem Erkalten oft in mehr nadelförmigen, oft in mehr säulenartigen Krystallen aus. Durch Eindampfen der von den Krystallen erhaltenen Mutterlauge wurde eine weitere Menge

ausgeschieden, wobei jedoch das Destillat mit dem vorhin erhaltenen vereinigt, mit Aether ausgeschüttelt und die so etwa mit den Wasserdämpfen übergehende Chlorcrotonsäure wieder in eine Mutterlauge übergeführt wurde. Wenn Geuther angiebt, dass schliesslich ein Theil der Chlorcrotonsäure durch eine ölige Säure an der Krystallisation verhindert wird, so fand ich solches nicht vollständig bestätigt. Wohl war ein letzter, kleiner Theil der Mutterlauge nicht zur Krystallisation zu bringen, wobei jedoch auch zu berücksichtigen ist, dass bei der ziemlich complicirten Gewinnung der Chlorcrotonsäure sich leicht durch geringe Mengen von Alcohol, welche wohl fast immer im Aether vorhanden sind, ein wenig Aether der Chlorcrotonsäure gebildet haben konnte. Ich vereinigte deshalb die letzte Mutterlauge mit dem zuerst erhaltenen Aethergemische der beiden Säuren. Die Chlorcrotonsäure zeigte in ihren verschiedenen Krystallisationen einen Schmelzpunkt von 93 °, erwies sich also als vollständig rein.

Zersetzung des Aethergemisches der gechlorten Säuren: Bei Zersetzung dieses Aethergemisches in gewöhnlicher Weise mit alcoholischer Kalilauge erhielt Geuther durch Abspaltung eines Molecüls Salzsäure eine neue Säure von der Zusammensetzung $C^4H^4O^2$, die Tetrolsäure, und war schon aus diesem Grunde die Zersetzung dieses Oels als ein Versuch von einigem Interesse anzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde das Aethergemisch der beiden Säuren sowohl wie die bei der Darstellung der Chlorcrotonsäure gewonnenen öligen Producte so gut als möglich von der wässrigen Lösung abgehoben und gewogen und hieraus die theoretisch nothwendige Menge Kalihydrat berechnet. Wenn gleich solche Berechnung ja den verschiedensten Fehlern unterworfen ist, so zeigte sich doch durch den Versuch, dass dieselbe praktisch brauchbar ist. Der Versuch wurde nun in der Weise ausgeführt, dass das Oel mit dem Kalihydrat in schwach alcoholischer Lösung so lange vor dem Rückflusskühler gekocht wurde, bis dasselbe vollständig zersetzt war. Es wurde nun die Lösung durch wiederholte Destillation von Alcohol befreit, mit Schwefel-

säure übersättigt und die gebildete Chlorisocrotonsäure mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Der wässrige Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt, diese Lösung in eine wässrige übergeführt, mit Knochenkohle entfärbt und wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers und Erstarren der Lösung im Exsicator erhielt ich die Tetrolsäure in gut ausgebildeten Krystallen. Diese wurden rasch, da die Zerfliessbarkeit der Säure sich als sehr bedeutend erwies, auf Papier abgepresst und mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Eine Schmelzpunkts-Bestimmung der so erhaltenen Krystalle ergab denselben bei 75 ° (nach Geuther = 76,5 °). Da die so erhaltene Menge Säure aber sehr gering, 1—1 ½ Gramm, war und deshalb von einem genaueren Studium derselben nicht die Rede sein konnte, wurden weitere Versuche mit derselben nicht ausgeführt.

Auf diese Weise waren aus 300 Gramm Acetyl-Essigäther 49 ½ Gramm Chlorisocrotonsäure und 20 Gramm Chlorcrotonsäure erhalten, was mit der Geuther'schen Angabe, aus 600 Gramm bez. 105 und 36 Gramm, gut in Einklang steht und erscheint es so, als ob die Bildung der beiden Säuren in einem bestimmten Mengenverhältnisse stattfindet.

Als sehr wichtig erschien es nun zunächst, die schon erwähnte Sarnow'sche [1]) Angabe, dass die von ihm dargestellte Chlorcrotonsäure nicht identisch mit der auf dem oben beschriebenen Wege erhaltenen Säure sei, zu prüfen. Den Beweis stützt Sarnow, trotzdem er selbst die Gleichheit der Säuren in allen ihren Eigenschaften erkennt, darauf, dass es ihm unmöglich gewesen sei, aus der von ihm erhaltenen Säure Tetrolsäure nach Geuther's Angabe zu bilden. Wenngleich es nun sehr wahrscheinlich war, dass dieses Nichterhalten der Tetrolsäure theilweise seinen Grund darin hatte, dass bei der Ausführung dieser Reaction nicht alle Momente richtig beobachtet waren, so schlug ich dennoch einen andern Weg zum Beweis der Identität der beiden Säuren ein. Hauptsächlich geschah dies aus öconomischen Rücksichten, da die Menge der mir zu Gebote stehenden

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 164, 93.

Chlorcrotonsäure nicht so sehr gross war und zu der Darstellung der Tetrolsäure ziemlich viel Ausgangsmaterial gehörte. Unter den von Sarnow in seiner Arbeit angegebenen Derivaten der von ihm dargestellten Chlorcrotonsäure schien sich ganz besonders das Amid dieser Säure zu einer solchen Prüfung zu eignen, da dasselbe nach ihm in schön perlmutterglänzenden Blättchen von Schmelzpunkt 107 ° krystallisirt.

Um dieses Amid aus der nach Geuther dargestellten Chlorcrotonsäure zu gewinnen, musste zunächst das Chlorid dieser Säure dargestellt werden. Zu diesem Zwecke wurden 2 Gramm trockener Chlorcrotonsäure mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid in einer kleinen Retorte zusammengebracht und die Reaction durch schwaches Erwärmen eingeleitet, worauf sodann das gebildete Monochlorcrotonchlorid mit dem Phosphoroxychlorid zusammen überdestillirt wurde. Da eine Trennung dieser beiden Körper nach Sarnow mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, wurde dieses Gemenge sofort in concentrirtes Ammoniak eingetragen. Allerdings erfolgte nun nicht die Ausscheidung des entstandenen Amids sofort, aber schon nachdem die Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks sich verflüchtigt hatte, schied sich das Amid in perlmutterglänzenden Krystallschuppen aus. Eine Schmelzpunkts-Bestimmung ergab denselben bei 107,5 ° und wurde zur vollständigen Sicherheit noch die Chlorbestimmung gemacht.

0,2208 Gr. ergaben 0,2637 AgCl. = 0,065236 Cl.
entsprechend 29,54 % Chlor,

während die Formel des Monochlorcrotonamids der Theorie nach 29,71 % Chlor erfordert.

Somit war denn der positive Beweis für die Identität der von Sarnow und von Geuther dargestellten Chlorcrotonsäuren geliefert, woraus dann wieder die Gleichheit der aus dieser Chlorcrotonsäure erhaltenen Crotonsäure mit der nach schon erwähnten Methoden gewonnenen Crotonsäure mit grösster Sicherheit folgt.

Crotonsäure und Isocrotonsäure. Diese beiden Säuren in reinster Form zu erhalten, war eine der wichtigsten

Aufgaben dieser Arbeit, da nur bei vollständiger Reinheit derselben die nachfolgenden Versuche sichere Resultate liefern konnten.

A. Crotonsäure.

Im Wesentlichen konnte bei der Gewinnung dieser Säure aus ihrem Monochlor-Substitutionsproduct der Geuther'sche Weg eingeschlagen werden. Zu diesem Zwecke wurde die erhaltene Chlorcrotonsäure in einem passenden Kolben mit wenig Wasser übergossen und die dreifache theoretisch nothwendige Menge an Natrium-Amalgam zugefügt. Da Geuther nun angiebt, dass die Reaction vollständig in der Kälte vor sich gehe und, sobald eine regelmässige Wasserstoff-Entwickelung eintritt, beendet sei, so wurde ein kleiner Theil dieser Flüssigkeit geprüft, ob noch Chlorcrotonsäure vorhanden war. Es geschah dieses in der Weise, dass derselbe mit Schwefelsäure übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt, dieser Aether-Auszug in eine wässrige Lösung übergeführt und wiederum mit Natrium-Amalgam behandelt wurde. Es zeigte sich bei der nachfolgenden Prüfung noch eine sehr starke Chlor-Reaction, worauf diese Flüssigkeit wieder zu der Hauptlösung gefügt und diese mit grösseren Mengen von Natrium-Amalgam behandelt wurde. Da aber eine spätere Prüfung wiederum eine, wenn auch geringere Menge von Chlorcrotonsäure nachwies, so wurde die stark alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure fast neutralisirt, auf dem Wasserbade mit einer neuen Menge von Natrium-Amalgam behandelt und erst jetzt gelang es nach längerem Digeriren die letzten Mengen von Chlorcrotonsäure in Crotonsäure überzuführen. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt, die Hauptmenge des Aethers abdestillirt, in ein Becherglas übertragen, der letzte Theil des Aethers freiwillig verdunsten gelassen, und schied sich jetzt die Säure in wohlausgebildeten Krystallen aus. Diese Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, zwischen Papier getrocknet und die Mutterlauge wiederum zur Krystallisation gebracht, welche Operation so oft wiederholt wurde, bis nur sehr wenig von der Mutterlauge als nicht mehr krystalli-

sationsfähig zurückblieb. Auf diese Weise wurde die Crotonsäure in reiner Form erhalten, da eine Schmelzpunkts-Bestimmung der verschiedenen Krystallisationen denselben zwischen 71 ° und 72 ° ergab.

B. Isocrotonsäure.

Eine Gewinnung dieser Säure im reinen Zustande nach der von Geuther angegebenen Methode ist nach Hemilian [1]) unmöglich und musste so eine passende Umänderung derselben vorgenommen werden, bei welcher hauptsächlich jede Destillation der Isocrotonsäure für sich zu vermeiden war. Die Chlorisocrotonsäure wurde ebenso wie die Chlorcrotonsäure mit Natrium-Amalgam, in grossem Ueberschusse zusammengebracht, die Einwirkung zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und, nachdem eine Prüfung ergeben hatte, dass keine gechlorte Säure mehr vorhanden war, die gebildete Isocrotonsäure mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Das saure Destillat wurde möglichst vorsichtig mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, zur Trockne verdampft und in ein grösseres Probirrohr übergeführt und die letzten in der Schaale haftenden Theilchen mit einigen Tropfen Wasser in dasselbe Rohr gespült. Bei der nun folgenden Zersetzung der Natrium-Verbindung durch Schwefelsäure (gleiche Volumina conc. Schwefelsäure und Wasser gemischt) wurde das Probirrohr gut gekühlt und ein grösserer Ueberschuss von Schwefelsäure vermieden. Es schied sich jetzt die Isocrotonsäure auf der conc. Glaubersalzlösung als ein schwach gelblich gefärbtes Oel ab, welches leicht durch Abheben in ein trockenes Probirrohr übergeführt werden konnte. Um nun zunächst zu prüfen, ob die so erhaltene Isocrotonsäure vollständig rein war, wurde mit 3—4 Gramm der Säure eine Siedepunkts-Bestimmung gemacht. Derselbe ergab sich bei 171—172 °, während Geuther ihn bei 171,9 ° ermittelte. Die Isocrotonsäure war demnach rein und zu den weiteren Versuchen in dieser Arbeit geeignet.

Eine bis dahin offene Frage war zugleich durch die Darstellung der beiden Säuren aus den gechlorten Säuren

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 174, 322.

vermittelst Natrium-Amalgan entschieden. Bulk[1]) giebt an, dass er sowohl durch Zink und Schwefelsäure, als durch Natrium-Amalgam die Crotonsäure in die normale Buttersäure übergeführt habe. Ganz entgegen dieser Arbeit behauptet Körner,[2]) dass die Crotonsäure selbst bei wochenlangem Behandeln mit Natrium-Amalgam keinen Wasserstoff aufnimmt, nicht in Buttersäure übergeht. Durch diese Darstellungsweise nun wurde die Körner'sche Angabe im vollsten Masse bestätigt; es hatte sich bei tagelangem Behandeln der Crotonsäure mit Natrium-Amalgam in der Kälte und auch bei der darauf folgenden Behandlung in der Wärme nicht die geringste Menge von Buttersäure gebildet. Auch von der Isocrotonsäure ist hiernach bewiesen, dass dieselbe durch Behandeln mit Natrium-Amalgam nicht in die Buttersäure übergeht.

Uebergang der Isocrotonsäure in die Crotonsäure.

Hemilian hat zuerst, wie schon einige Male erwähnt, in neuester Zeit die Beobachtung gemacht, dass die Isocrotonsäure bei der Destillation theilweise, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 170—180° vollständig in die Crotonsäure übergeht. Diesen Versuch zu wiederholen erschien wichtig. Zu diesem Zwecke wurde die bei der Siedepunkts-Bestimmung überdestillirte Isocrotonsäure in ein kleines Rohr gebracht, dasselbe zugeschmolzen und im Oelbade bei 174—180° erhitzt. Nach zweistündigem Erhitzen liess ich das Rohr zum ersten Male erkalten und erstarrte schon jetzt der grösste Theil des Röhren-Inhalts zu Krystallschuppen. Es wurde nun ein weiteres Erhitzen des Rohres im Oelbade bei derselben Temperatur während acht Stunden vorgenommen. Nach dem Erkalten schied sich darauf fast die ganze Säure in Krystallen ab und wurde dieselbe nun nach dem Oeffnen des Rohres, wobei sich jedoch zeigte, dass noch ein kleiner Theil flüssiger Säure vorhanden war und dass die ganze Masse eine gelbliche Farbe angenommen hatte, auf Papier abgepresst Die

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 139, 62.

[2]) Ann. f. Chem. u. Pharmac. 137, 233.

Krystalle wurden durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und der Schmelzpunkt bei 72 ° gefunden.

Es hatte sich demnach die Angabe von Hemilian bestätigt; die Isocrotonsäure geht beim Erhitzen auf eine ihren Siedepunkt um wenige Grade übersteigende Temperatur rasch zum grössten Theile, schwieriger vollständig in die Crotonsäure über und scheint uns bei dem Verhalten dieses letzten Theils eine der Dissociation ähnliche Erscheinung entgegenzutreten. Es ist dieses eine der merkwürdigsten molecularen Umlagerungen, welche uns auf dem Gebiete der organischen Chemie, ja der ganzen Chemie bekannt sind, und würde es sich nun darum handeln, auch bei den übrigen Säuren dieser Reihe ein aufmerksames Auge nach derselben Richtung zu haben. Vielleicht ist dies das erste Beispiel von unter ähnlichen Verhältnissen regelmässig stattfindenden Umlagerungen von einem Uebergang isomerer Verbindungen von der complicirteren zur einfachen Constitution bei höherer Temperatur.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf

A. Crotonsäure.

Schon Hemilian beobachtete in seiner schon wiederholt angeführten Arbeit, dass beim Zusammenbringen von Crotonsäure mit Bromwasserstoffsäure bei höherer Temperatur sich ein Molecül Bromwasserstoff an die Crotonsäure anlagert und Brombuttersäure entsteht. Es kam hier nun darauf an, diesen Versuch bei gewöhnlicher Temperatur zu wiederholen. Die sowohl hierzu wie bei den weiteren Versuchen angewandte Bromwasserstoffsäure war eine bei 0 ° gesättigte, stark rauchende Säure.

Die Crotonsäure wurde in einen kleinen, trockenen Cylinder übertragen und auf je 1 Gramm der Säure circa 10 Gramm Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Die Krystalle lösten sich leicht und vollständig in der Bromwasserstoffsäure auf, jedoch fand eine Abscheidung nach zwei- bis dreitägigem Stehen nicht statt. Erst nach fünftägigem Stehen begann die Flüssigkeit im unteren Theile des Cylinders ein Oel abzuscheiden, welches sich jetzt rasch mehrte

und nach zehntägigem Stehen herausgehoben und unter dem Exsicator neben Kalihydrat von Bromwasserstoffsäure befreit und getrocknet wurde. Von diesem Oel wurde eine Brombestimmung gemacht.

0,2496 Gramm ergaben 0,2817 AgBr. = 0,11984 Br., entsprechend 48,01 % Brom.

Die Monobrom-Buttersäure erfordert nach der Theorie 47,90 %.

B. Isocrotonsäure.

Unter denselben Verhältnissen wie bei der Crotonsäure löste sich diese Säure in Bromwasserstoffsäure leicht und vollständig auf und schied nach fünftägigem Stehen an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel ab, welches nach zehntägigem Stehen abgehoben und vermittelst Trocknen im Exsicator neben Kalihydrat zur Analyse tauglich gemacht wurde.

0,2330 Gramm ergaben 0,2632 AgBr. = 0,1120 Br., entsprechend 48,07 % Brom,

welches Resultat wiederum gut mit dem für Monobrom-Buttersäure berechneten Gehalt übereinstimmt.

Das Resultat dieses Doppel-Versuches liesse sich demnach in folgendem Satze ausdrücken:

Sowohl die Crotonsäure wie die Isocrotonsäure nimmt beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure allmälig 1 Molecül Bromwasserstoff auf und geht in Monobrom-Buttersäure über.

Einwirkung von Natrium-Amalgam auf die Monobrom-Buttersäuren, welche erhalten sind aus der

A. Crotonsäure.

1 1/2 Gramm der aus der Crotonsäure durch Anlagerung von einem Molecül Bromwasserstoff erhaltenen Brombuttersäure wurden in der Kälte in wässriger Lösung mit Natrium-Amalgam behandelt. Es wurde zeitweise die Hauptmenge des freien Alkali abgestumpft und die Einwirkung circa 12 Stunden fortgesetzt. Die alkalische Flüssigkeit wurde sodann mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches sauer reagirte und

einen deutlichen Geruch nach Buttersäure zeigte, wurde mit frisch gefälltem kohlensauren Calcium neutralisirt und so das Calciumsalz der übergegangenen Säure dargestellt. Nachdem das überschüssige kohlensaure Calcium abfiltrirt, wurde die Lösung eingedampft und schliesslich bei starker Concentration in ein enges Probirrohr gebracht. Es schieden sich jetzt beim Erwärmen dieser in der Kälte gesättigten klaren Lösung Krystalle ab und wurde das gebildete Salz schon hiernach als normalbuttersaures Calcium erkannt. Um aber nach dieser Seite hin vollständig sicher vorzugehen, wurde dieses Calciumsalz in das Silbersalz übergeführt, dieses aus Wasser umkrystallisirt und nach dem Trocknen im Exsicator einer Elementar-Analyse unterworfen.

0,1975 Gramm ergaben 0,0665 H^2O = 0,007406 H
entsprechend 3,75 % Wasserstoff,
ergaben 0,1774 CO^2 = 0,04838 C
entsprechend 24,49 % Kohlenstoff.

Das normalbuttersaure Silber verlangt nach der Theorie:
24,62 % Kohlenstoff,
3,59 % Wasserstoff.

B. Isocrotonsäure.

1½ Gramm der aus Isocrotonsäure erhaltenen Brombuttersäure wurde genau wie in A. behandelt und das Calciumsalz an seiner Eigenschaft, sich beim Erwärmen von in der Kälte gesättigten Lösungen auszuscheiden, erkannt. Es wurde dann ebenso das Silbersalz dargestellt und hiervon die Elementar-Analyse gemacht.

0,2146 Gramm ergaben 0,0717 H^2O = 0,007966 H
entsprechend 3,71 % Wasserstoff,
ergaben 0,1929 CO^2 = 0,05261 C
entsprechend 24,51 % Kohlenstoff,

welche Zahlen mit den oben für das normalbuttersaure Silber angegebenen theoretischen Zahlen gut übereinstimmen.

Dieser Versuch hatto demnach sowohl für die aus der Crotonsäure wie aus der Isocrotonsäure durch Anlagerung von einem Molecül Bromwasserstoff erhaltenen Brombuttersäuren ergeben, dass dieselben vollständig durch Behandeln

mit Natrium-Amalgam in der Kälte in die Normal-Buttersäure übergehen.

Zersetzung der Monobrom-Buttersäure durch Kochen mit Wasser

A. der aus Isocrotonsäure gebildeten Brombuttersäure.

$1\frac{1}{2}$ Gramm der wie oben erhaltenen Brombuttersäure wurden mit circa 50 C. C. Wasser 10 Stunden vor dem Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen und hierdurch bis auf circa 20 C. C. eingeengt. Es wurden sodann wieder 50 C. C. Wasser hinzugesetzt und die so erhaltene Lösung einer abermaligen Destillation unterzogen. Diese Operation wurde nochmals wiederholt und das so erhaltene grössere Destillat mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, sodann eingedampft und in ein kleines Becherglas übertragen. Beim Eindunsten unter dem Exsiccator schieden sich jetzt Krystalle des Calciumsalzes aus. Da aber die erhaltene Menge zur Analyse nicht genügend war, so wurde aus diesem Calciumsalz vermittelst weniger Tropfen Salzsäure (gleiche Volumina conc. Salzsäure und Wasser gemischt) auf einer Uhrschaale die Säure in freiem Zustande dargestellt. Dieselbe schied sich in dieser concentrirten Lösung in Krystallen aus und ergaben die abgepressten Krystalle nach einer einmaligen Umkrystallisation einen Schmelzpunkt von 71 °. Die Crotonsäure war also regenerirt.

B. Der aus Isocrotonsäure gebildeten Brombuttersäure.

Da bei dieser Säure ganz in derselben Weise wie bei der aus Crotonsäure gebildeten Brombuttersäure verfahren wurde, so würde es eine unnütze Wiederholung sein, die Einzelheiten wiederum anzugeben. Auch hierbei wurde eine zu weiteren Untersuchungen zu geringe Menge des Calciumsalzes erhalten und sich deshalb wiederum auf die Abscheidung und Untersuchung der gebildeten Säure beschränkt. Es wurde hierdurch die Säure in Oeltröpfchen erhalten und schien sich demnach die Isocrotonsäure zurück-

gebildet zu haben. Da nun aber nach einem noch später zu beschreibenden Versuche die Möglichkeit nahe lag, dass man es hier mit einem Gemenge von Crotonsäure und Isocrotonsäure zu thun hatte, so wurde die in einem engen Röhrchen sich befindende Flüssigkeit mehrere Tage einer Temperatur von 0° ausgesetzt. Aber auch jetzt erstarrte, wie erwartet, nicht ein Theil des Oels, dasselbe blieb vollständig flüssig.

Das Resultat dieses Versuchs bei beiden Säuren lässt sich somit in Folgendem kurz zusammenfassen:

Die aus der Crotonsäure gebildete Brombuttersäure spaltet beim Kochen mit Wasser Bromwasserstoff ab und bildet die Crotonsäure zurück.

Die aus der Isocrotonsäure gebildete Brombuttersäure spaltet beim Kochen mit Wasser Bromwasserstoff ab und bildet eine ölige Säure zurück, welche nach diesem Versuche nur Isocrotonsäure zu sein scheint, welcher jedoch auch ein gewisser Theil von Crotonsäure beigemengt sein kann.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf

A. Crotonsäure.

In seiner Arbeit über die Constitution der Crotonsäure führte Hemilian auch diesen Versuch bei höherer Temperatur aus. Es kommt hier nunmehr darauf an, die Bedingungen festzustellen, unter welchen Jodwasserstoffsäure auf die Crotonsäure einwirkt, und wurde zu diesem Zwecke eine bei 0° gesättigte, rauchende Jodwasserstoffsäure angewandt.

Die in einem engen Cylinder sich befindende Crotonsäure wurde mit Jodwasserstoffsäure (auf 1 Gramm der Säure circa 10 Gramm Jodwasserstoffsäure) übergossen. Die Krystalle lösten sich rasch und leicht in der Jodwasserstoffsäure auf nnd schied diese Flüssigkeit schon nach 36stündigem Stehen im unteren Theile des Cylinders ein schweres Oel ab, welches bei 0° theilweise zu Krystallen erstarrte. Es zeigte sich also dieselbe Erscheinung bei gewöhnlicher Temperatur wie bei den Versuchen Hemilian's bei höherer

Temperatur. Da derselbe eine Schmelzpunkts-Bestimmung der in Krystallen sich abscheidenden Jodbuttersäure nicht gemacht zu haben scheint oder denselben wenigstens nicht angibt, so wurde derselbe ermittelt und ergab sich bei 110°.

Um nun zu ermitteln, ob sowol die in Krystallen wie die als Oel sich abscheidende Säure Jodbuttersäuren sind, wurde ein von Jodwasserstoffsäure im Exsiccator neben Kalihydrat befreites und getrocknetes Gemenge dieser beiden Säuren, da dasselbe Jod suspendirt enthielt, in der Weise zur Analyse tauglich gemacht, dass es in Aether gelöst und aus dieser ätherischen Lösung das Jod mit Quecksilber ausgeschüttelt wurde. Die sodann filtrirte Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen und das zurückgebliebene, jetzt fast farblose Gemenge der beiden Säuren im Exsiccator getrocknet und analysirt.

0,2930 Gramm ergaben 0,3213 AgJ = 0,173617 J,
entsprechend 59,25 % Jod.

Der aus der Formel der Jodbuttersäure sich berechnende Gehalt ist = 59,35 %.

B. Isocrotonsäure.

Gleichzeitig mit dem vorigen Versuche wurde dieser in derselben Weise ausgeführt. Auch hier schied sich schon nach 36 Stunden ein Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, welches aber bei niedriger Temperatur selbst bei längerem Stehen nicht die geringste Spur einer krystallisirten Säure bildete. Das nun auf dieselbe Weise wie in A. gereinigte Oel wurde der Analyse unterworfen.

0,2963 Gramm ergaben 0,3245 AgJ = 0,17536 J
entsprechend 59,18 % Jod,

welche Zahl mit der oben angegebenen gut übereinstimmt.

Das Resultat dieses Versuches lässt sich somit kurz in folgenden Worten sagen:

Sowol die Crotonsäure wie die Isocrotonsäure nimmt beim Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht 1 Molecül Jodwasserstoff auf und bildet so Jodbuttersäuren. Bei der Crotonsäure entstehen zwei isomere, eine krystallisirte und eine ölige Jodbuttersäure, bei der Isocrotonsäure entsteht nur eine ölige

Säure, von welcher es jedoch nicht entschieden ist, ob sie eine Jodbuttersäure oder das Gemenge von zwei isomeren Jodbuttersäuren ist.

Einestheils, um letztere Frage zu entscheiden, anderntheils, um den von Hemilian eingeschlagenen Weg zur Ermittelung der Constitution der Crotonsäuren zu prüfen, wurde mit der Jodbuttersäure in folgender Weise verfahren:

Das aus der Crotonsäure durch Anlagerung von Jodwasserstoff erhaltene Gemenge der beiden Jodbuttersäuren wurde mit einer conc. Lösung von Bariumhydroxyd gekocht, um so die Orysäuren zu bilden. Das überschüssige Bariumhydroxyd wurde in der Wärme mit Kohlensäure ausgefällt, die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether die freie Säure in die ätherische Lösung übergeführt, aus welcher das darin gelöste freie Jod durch Schütteln mit Quecksilber entfernt wurde. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers wurde die zurückbleibende Säure in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Zink neutralisirt, das überschüssige Zinkcarbonat durch Filtriren entfernt und die Lösung eingedampft. Bei starker Concentration schieden sich jetzt grosse Mengen eines lockeren Niederschlags aus, welche jedenfalls aus einem basischen Zinksalz bestanden. Da dieser Versuch nur mit wenig Ausgangs-Substanz begonnen war und der Verlust beim Verdampfen als sehr bedeutend erschien, so musste derselbe aufgegeben werden. Jedoch erwähnte ich denselben hier, da er in seinen Anfängen nicht mit der von Hemilian gemachten Arbeit übereinstimmt.

Der mit der aus Isocrotonsäure erhaltenen Jodbuttersäure in derselben Weise angestellte Versuch gab ein besseres Resultat. Es wurde hierbei genau wie vorhin verfahren, sobald aber die Ausscheidung von basischem Salz begann, wurde die Flüssigkeit nochmals filtrirt und nun weiter unter der Luftpumpe eingeengt. Bei einer grossen Concentration dieser Lösung und beim Uebertragen derselben in ein kleineres Gefäss schieden sich, wahrscheinlich in Folge der hervorgebrachten Bewegung, rasch gut ausgebildete Krystalle ab. Dieselben wurden von der Mutter-

lauge entfernt, abgepresst und durch längeres Liegen an der Luft lufttrocken gemacht. Die Mutterlauge erstarrte beim weiteren Eindunsten vollständig zu Krystallen. Es wurde nun eine Analyse des Salzes gemacht.

0,1902 Gramm ergaben 0,025 Gramm Verlust beim Trocknen bei 100 °,
entsprechend 13,14 % Wasser.

0,1902 Gramm ergaben 0,0560 Gramm ZnO = 0,044938 Zn.
entsprechend 23,63 % Zink.

Diese durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen auf ein mit 2 Molecülen Krystallwasser krystallisirendes crotonsaures oder isocrotonsaures Zink,

$(C^4H^5O^2)\ Zn + 2H^2O$ berechnet:
13,28 % Wasser,
23,99 % Zink.

Um nun zu entscheiden, ob dasselbe crotonsaures oder isocrotonsaures Zink sei, wurde etwas des Salzes mit Salzsäure zersetzt. Es schied sich hierbei die Säure in Krystallen aus, welche nach einmaliger Umkrystallisation aus Wasser einen Schmelzpunkt von 71 % ergaben. Sie war demnach Crotonsäure.

Hierdurch hatte sich also das wichtige Resultat ergeben, dass es nicht möglich ist, auf dem gewöhnlichen Wege aus der aus Isocrotonsäure erhaltenen Jodbuttersäure die entsprechende Oxybuttersäure darzustellen, es bildet sich hierbei die Isomere der Isocrotonsäure, die Crotonsäure.

* * *

Fassen wir nun zum Schlusse alle die bis jetzt durch ähnliche Arbeiten erhaltenen Resultate zusammen, reihen die aus dieser Arbeit gezogenen Schlüsse an den betreffenden Stellen ein, so würden sich dieselben uns folgendermassen zeigen:

Einwirkung von Natrium-Amalgam:

Von den Säuren der Gruppe $C^nH^{2n-2}O^2$ gehenden Acrylsäure (?), die Crotonsäure, die Isocrotonsäure, die Angelicasäure, die Hydrosorbinsäure, die Brenzterebinsäure beim Behandeln mit Natrium-Amalgam in wässriger Lösung

nicht in die entsprechenden Säuren der Fettsäure-Reihe durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff über. Als Ausnahme für diese Regel haben wir die Methacrylsäure, welche leicht auf diese Weise in Isobuttersäure übergeführt werden kann.

Als genauer studirt in der Gruppe der Säuren $C^nH^{2n-4}O^2$ haben wir nur die Sorbinsäure. Dieselbe geht leicht beim Behandeln mit Natrium-Amalgam durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in die Hydrosorbinsäure über. Es zeigt demnach diese Säure die Eigenschaft, sich mit Wasserstoff direct zu vereinigen, aber nur so weit, dass sie in die entsprechende Säure der Gruppe $C^nH^{2n-2}O^4$ übergeht.

Alle gut studirten Säuren der Gruppe der zweibasischen Säuren $C^nH^{2n-4}O^4$, die Fumarsäure und Maleïnsäure, die Itaconsäure und Citraconsäure und Mesaconsäure gehen leicht durch nascirenden Wasserstoff in die entsprechenden Säuren der Gruppe $C^nH^{2n-2}O^4$ über.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure.

Von den bis jetzt untersuchten Säuren der Gruppe $C^nH^{2n-2}O^2$ vereinigt sich beim Behandeln mit bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure die Acrylsäure, die Crotonsäure, Isocrotonsäure, Methacrylsäure, die Hydrosorbinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Molecül Bromwasserstoff und gehen diese Säuren so in die entsprechenden Brom-Substitutionsproducte der Fettsäure-Reihe über. Eine Ausnahme hiervon macht die Brenzterebinsäure, welche selbst bei 100^0 diese Eigenschaft nicht zeigt, sich nicht mit Bromwasserstoff verbindet.

Bei den Säuren der Gruppe $C^nH^{2n-4}O^4$ geht die Fumarsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Bromwasserstoffsäure nicht in die Monobrom-Bernsteinsäure, bei 100^0 unter gewissen Bedingungen vollständig in dieselbe über, während die ihr isomere Maleïnsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffsäure theilweise in Monobrom-Bernsteinsäure, theilweise in Fumarsäure sich verwandelt. Wiederum leicht vereinigen sich die Citraconsäure und Itaconsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit

Bromwasserstoff, während die Mesaconsäure dieses Verhalten in keiner Weise zeigt. —

Auf das Verhalten dieser Säuren gegen Jodwasserstoffsäure, sowie auf die Zersetzung der durch Anlagerung der Haloidsäuren erhaltenen Verbindungen beim Kochen mit Wasser etc. näher einzugehen, ist bei dem geringen Material jetzt nicht möglich.

Das Eine aber geht hervor aus den Resultaten der bisherigen Untersuchungen, hauptsächlich aus dem Studium der Fumarsäure und Maleïnsäure, sowie ihrer Homologen; es existiren in der organischen Chemie ausser dem Kohlenoxyd Verbindungen, welche Eigenschaften besitzen, die nur durch die Annahme von „freien Valenzen“ erklärt werden können.

So wird auch diese Frage, deren sichere Beantwortung allerdings noch ein durchgreifendes, langes Sammeln von Beobachtungen erfordert, erledigt werden, und es wird dann vielleicht auch möglich sein, diese uns bei oberflächlicher Betrachtung als „ungesetzmässig gebildet“ erscheinenden Verbindungen sowohl ihrem Entstehen wie ihren Eigenschaften nach zu charakterisiren und bestimmte Gesetze für sie zu finden. —